

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-308280

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C08G 73/02  
H05B 33/22  
// C08L 79/00  
C09K 11/06

(21)Application number : 09-119169

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 09.05.1997

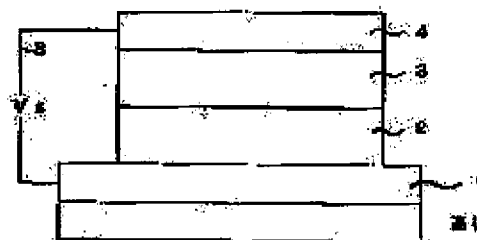
(72)Inventor : UEDA HIDEAKI  
KITAHORA TAKESHI

## (54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the efficient light emission at a high luminance, and to improve durability by adding a specified high molecular amino compound to at least one layer of plural organic compound thin layers.

SOLUTION: An electroluminescent element has a light emitting layer 3 or plural organic compound thin layers 2, which include a light emitting layer, between a pair of electrodes 1, 4. A high molecular amino compound expressed with a formula is added to at least one layer of the organic compound thin layers 2. At this stage, in the formula, Ar1 and Ar3 means an independent allylene group, which can have a substituent group, and Ar1 and Ar3 can be coupled with each other through a coupling group. Ar2 and Ar4 means an independent aryl group or a heterocyclic group, which can have a substituent group. (l) means a integer 0-2, and (l), (m) are not 0 at the same time. (m) means a integer 0-2. (n) means a natural number.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

4013282

[Date of registration]

21.09.2007

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-308280

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14
C 0 8 G 73/02		C 0 8 G 73/02
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22
// C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00 A
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06 Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-119169

(22) 出願日 平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 植田 秀昭

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 北洞 健

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外2名)

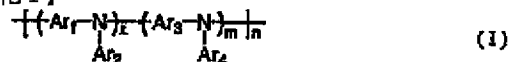
(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度で高効率な発光を呈する耐久性に優れた電界発光素子を提供すること。

【解決手段】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた電界発光素子において少なくとも一層が下記一般式(1)で示される高分子アミノ化合物を含有することを特徴とする電界発光素子；

【化1】

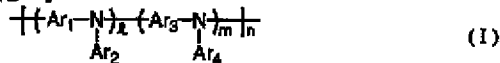


(式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>4</sub>はそれぞれ結合基を介して結合していてもよい；Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリール基または複素環基を表わす；lは0～2の整数を表す；mは0～2の整数を表すl、mが同時に0となる場合を除く；nは自然数を表す)。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた電界発光素子において少なくとも一層が下記一般式（I）で示される高分子アミノ化合物を含有することを特徴とする電界発光素子；

## 【化1】



（式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>3</sub>はそれぞれ結合基を介して結合していてもよい；Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリール基または複素環基を表わす；lは0～2の整数を表す；mが同時に0となる場合を除く；mは0～2の整数を表す；nは自然数を表す）。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正孔注入電極と電子注入電極との間に少なくとも有機発光層を含む有機薄膜層を有する電界発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、情報機器の多様化に伴って、ブラウン管（CRT）より低消費電力で薄型の平面表示素子のニーズが高まっている。このような平面表示素子としては液晶、プラズマディスプレイ（PDP）等があるが、特に、最近では自己発光型で、表示が鮮明で視野角の広い電界発光素子が注目されている。ここで、上記電界発光素子は構成する材料により無機電界発光素子と有機電界発光素子とに大別することができ、無機電界発光素子は既に実用化され商品として市販されている。

【0003】しかしながら、上記無機電界発光素子の駆動電圧は高電界の印加によって、加速された電子が発光中心に衝突して発光させるという、いわゆる衝突型励起発光であるため、100V以上の高電圧で駆動させる必要がある。このため、周辺機器の高コスト化を招来するという課題を有していた。また、青色発光の良好な発光体がないためフルカラーの表示ができないという課題もあった。

【0004】これに対して、有機電界発光素子は、電極から注入された電荷（正孔および電子）が発光体中で再結合して励起子を生成し、それが発光材料の分子を励起して発光するという、いわゆる注入型発光であるため低電圧で駆動することができる。しかも、有機化合物であるため発光材料の分子構造を容易に変更することができる。従って、有機電界発光素子はこれからの表示素子として非常に有望である。

【0005】ここで、有機電界発光素子は正孔輸送層と電子輸送性発光層の2層を備えた素子が、TangとVanSlyke

によって提案された（C.W.Tang and S.A.VanSlyke;Appl.Phys.Lett.,51(1987)913）。その素子の構成は、ガラス基板上に形成した陰極、正孔輸送層、電子輸送性発光層、陰極であった。

【0006】上記素子では、正孔輸送層が陽極から電子輸送性発光層へ正孔を注入する働きをするとともに、陰極から注入された電子が正孔と再結合することなく陽極へ逃げるのを防ぎ、電子輸送性発光層内へ電子を封じ込める役割をも果たしている。このため、この正孔輸送層による電子の封じ込め効果により、従来の単層構造の素子に比べてより効率良く電子と正孔の再結合が起こり、駆動電圧の大幅な低下が可能になった。

【0007】また、斎藤らは、2層構造の素子において、電子輸送層だけでなく正孔輸送層も発光層と成り得ることを示した（C.Adachi,T.Tsutsui and S.Saito;Appl.Phys.Lett.,55(1989)1489）。

【0008】2層構成の改良として正孔輸送層と電子輸送層の間に有機発光層が挟まれた3層構造の有機電界発光素子を斎藤らが提案した（C.Adachi,S.Tokito,T.Tsutsui and S.Saito;Jpn.J.Appl.Phys.,27(1988)L269）。これは、硝子基板上に形成した陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極からなり、正孔輸送層が電子を発光層に封じ込める働きをするとともに、電子輸送層が正孔を発光層に封じ込める働きをするため発光効率がさらに向上した。

## 【0009】

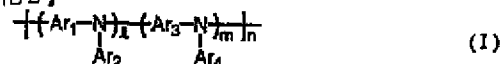
【発明が解決しようとする課題】このように有機電界発光素子の発光効率を向上させるために層構成からの改良が行われてきたが、まだまだ発光の高輝度化や高効率化が必要なのが現状である。また、有機電界発光素子を長時間発光させるためにはより低電圧で低電流密度で発光させることが必要となってくる。

【0010】本発明は上記の点に鑑みなされたものであり、高輝度で高効率な発光を呈する耐久性に優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄層を備えた電界発光素子において少なくとも一層が下記一般式（I）で示される高分子アミノ化合物を含有することを特徴とする電界発光素子；

## 【化2】



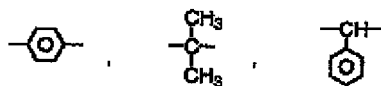
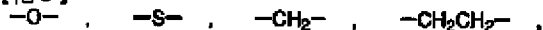
（式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>3</sub>はそれぞれ結合基を介して結合していてもよい；Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリール基または複素環基を表わす；lは0～2の整数を表す；mは0～2の整数を表す；nは自然数を表

す)に関する。

【0012】一般式(I)で表わされる特定の高分子アミノ化合物は良好な正孔注入輸送材または有機発光材料となる。これは、一般式(I)で表される高分子アミノ化合物が高い正孔輸送性を持ち、固体での蛍光の量子収率が高いためであると考えられる。

【0013】上記一般式(I)中、 $Ar_1$ および $Ar_3$ は、それぞれ独立して、アリーレン基、例えばフェニレン、ジフェニレン等を表わす。それらの基は低級アルキル基、あるいは低級アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。また $Ar_1$ および $Ar_3$ はそれぞれ結合基を介して結合していてもよい。結合基とは

【化3】



などの2価の基であり、 $Ar_1$ あるいは $Ar_3$ が結合基を介して結合するとは、例えば結合基が $-O-$ や $-S-$ であると

【化4】



のように結合している状態をいう。

【0014】好ましい $Ar_1$ および $Ar_3$ は

【化5】



である。

【0015】 $Ar_2$ および $Ar_4$ は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリール基、例えばフェニル、ジフェニル等または複素環基、例えばチエニル、フリル等を表わす。それらの基は低級アルキル基、あるいは低級アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

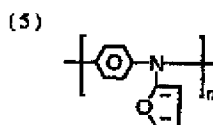
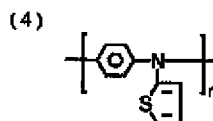
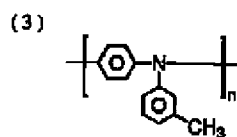
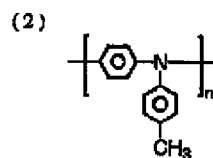
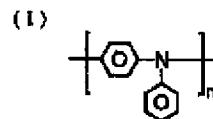
【0016】好ましい $Ar_2$ および $Ar_4$ はフェニル基および低級アルキル基または低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基である。

【0017】 $l$ は0~2、好ましくは0~1の整数を表す。 $m$ は0~2、好ましくは0~1の整数を表す。ただし、 $l$ 、 $m$ は同時に0ではない。 $n$ は自然数であり、その値は特に限定されないが、例えば5~1000、好ましくは10~1000とすることができる。

【0018】本発明において使用する一般式(I)で表される高分子アミノ化合物としては、具体的には以下のものが挙げられるが、これらの例示は本発明の範囲を限定するものとして例示するものではない。

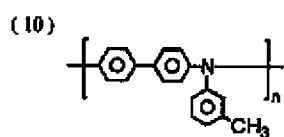
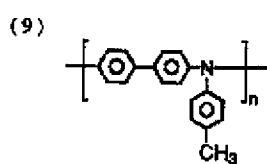
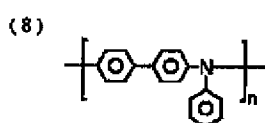
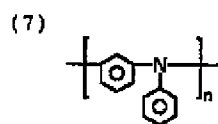
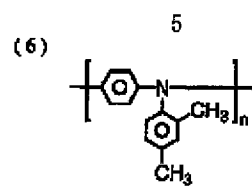
【0019】

【化6】



【0020】

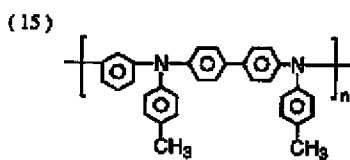
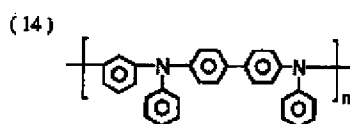
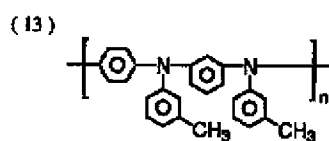
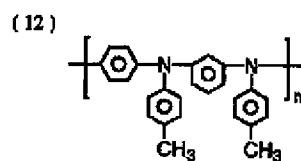
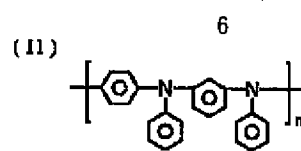
【化7】



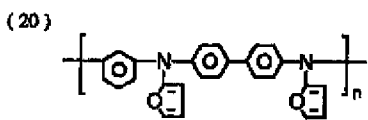
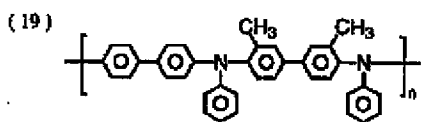
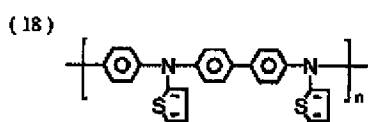
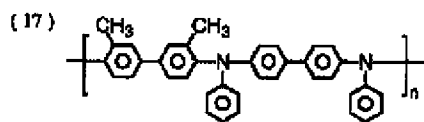
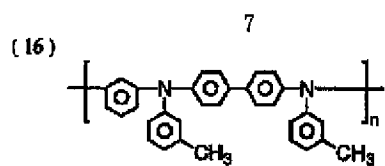
【0021】  
【化8】

(4)

特開平10-308280



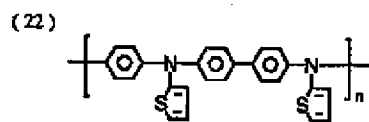
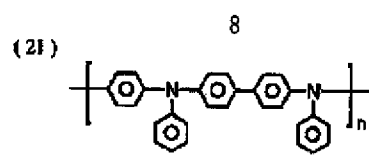
【0022】  
【化9】



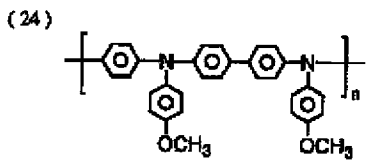
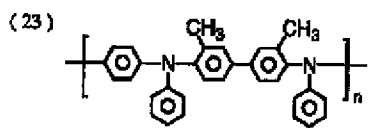
【0023】  
【化10】

(5)

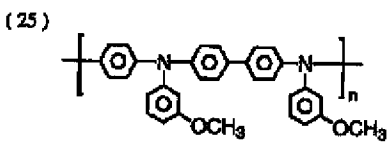
特開平10-308280



10



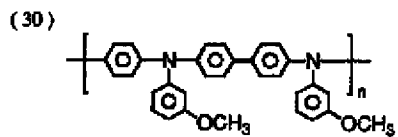
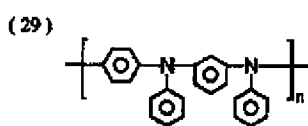
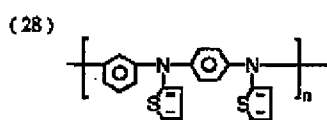
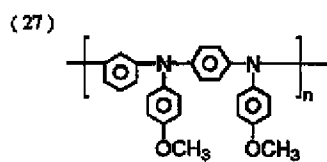
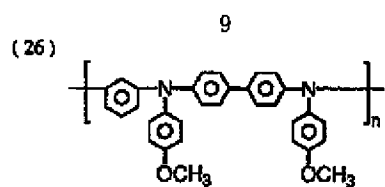
20



【0024】  
【化11】

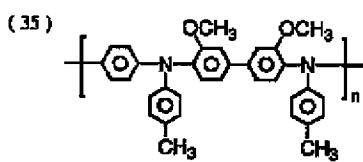
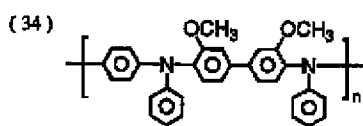
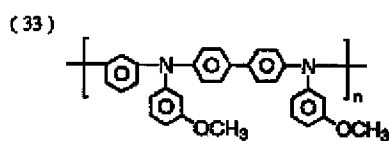
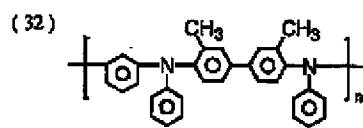
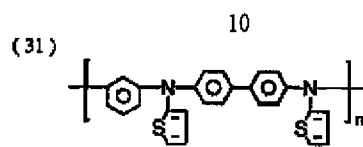
(6)

特開平10-308280



【0025】

【化12】



【0026】

【化13】

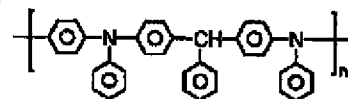


(7)

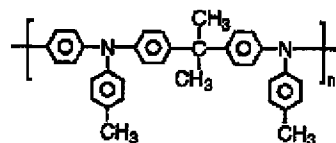
特開平10-308280

12

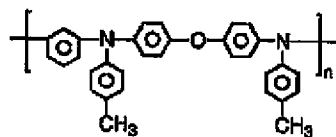
【0028】

【化15】  
(45)

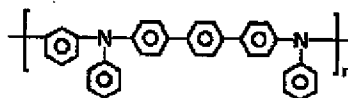
(46)



(47)



(48)



【0029】一般式(1)で表わされる高分子アミノ化合物は、Makromol. Chem. 193, 909頁(1992)等記載の公知の方法で製造することが可能で、例えば、下記アミノ化合物とハロゲン化合物；

【化16】

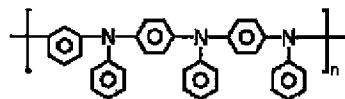
30

40

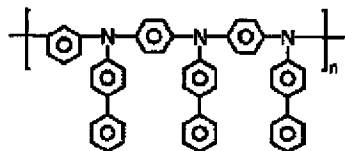
50

11

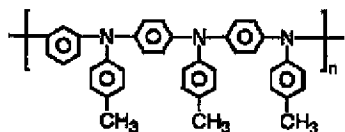
(36)



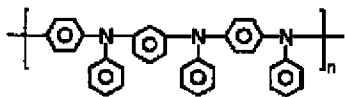
(37)



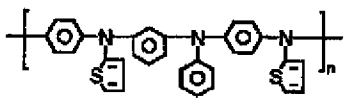
(38)



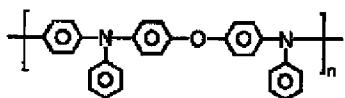
(39)



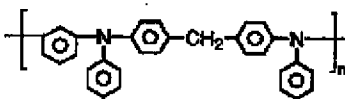
(40)



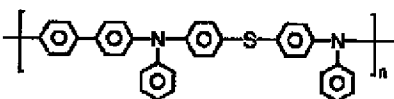
【0027】

【化14】  
(41)

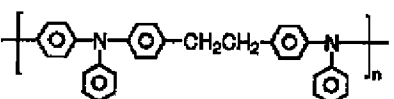
(42)

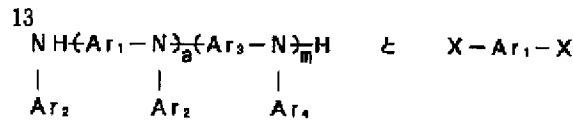


(43)



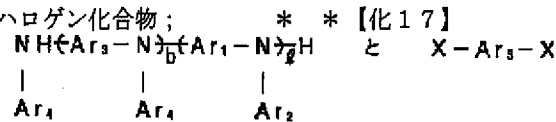
(44)





(aは0または1、mは0、1または2、Xはハロゲン原子)

または、下記アミノ化合物とハロゲン化合物；



(bは0または1、lは0、1または2、Xはハロゲン原子)

とを、塩基性化合物または遷移金属化合物触媒、溶媒の存在下、Ullmann反応により合成することができる。

【0030】合成に用いられる塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルコールなどが一般的に用いられるが、第4級アンモニウム化合物や脂肪族アミンや芳香族アミンの様な有機塩基を用いることも可能である。このなかでアルカリ金属や第4級アンモニウムの炭酸塩や炭酸水素塩が好ましいものとして用いられる。更に、反応速度および熱安定性という観点からアルカリ金属の炭酸塩や炭酸水素塩が最も好ましい。

【0031】合成に用いられる遷移金属または遷移金属化合物としては、例えばCu、Fe、Co、Ni、Cr、V、Pd、Pt、Ag等の金属およびそれらの化合物が用いられるが、収率の点から銅およびパラジウムとそれらの化合物が好ましい。銅化合物としては特に限定はなく、ほとんどの銅化合物が用いられるが、ヨウ化第一銅、塩化第一銅、酸化第一銅、臭化第一銅、シアン化第一銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、塩化第二銅、水酸化第二銅、酸化第二銅、臭化第二銅、リン酸第二銅、硝酸第一銅、硝酸第二銅、炭酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅などが好ましい。その中でも特にCuCl、CuCl<sub>2</sub>、CuBr、CuBr<sub>2</sub>、CuI、CuO、Cu<sub>2</sub>O、CuSO<sub>4</sub>、Cu(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は容易に入手可能である点で好適である。パラジウム化合物としても、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩などを用いることができる。遷移金属およびその化合物の使用量は、反応させるハロゲン化合物の0.5～500モル%である。

【0032】合成に用いられる溶媒は、一般的に用いられる溶媒であれば良いが、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられる。

【0033】合成反応は、一般的には常圧下100～250℃での温度で行なわれるが、加圧下に行なってももちろんかまわない。反応終了後、反応液中に析出した固形物を除去した後、溶媒を除去し生成物を得ることができる。

【0034】図1～図4に本発明の電界発光素子の取り

得る構成を模式的に示した。図1中、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層(2)と有機発光層

(3)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該正孔注入輸送層に上記一般式(I)で表わされる高分子アミノ化合物を含有する。

【0035】図2において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)、電子注入輸送層(5)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該正孔注入輸送層に上記一般式(I)で表わされる高分子アミノ化合物を含有する。

【0036】図3において、(1)は陽極であり、その上に、有機発光層(3)と電子注入輸送層(5)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該有機発光層に上記一般式(I)で表わされる高分子アミノ化合物を含有する。

【0037】図4において、(1)は陽極であり、その上に、有機発光層(3)および陰極(4)が順次積層された構成をとっており、該有機発光層に有機発光材料(6)と電荷輸送材料(7)が含まれており、該有機発光材料または電荷輸送材料に上記一般式で表わされる高分子アミノ化合物を使用する。

【0038】上記構成の電界発光素子は陽極(1)と陰極(4)がリード線(8)により接続され、陽極(1)と陰極(4)に電圧を印加することにより有機発光層(3)が発光する。

【0039】一般式(I)で表わされる特定の高分子アミノ化合物は良好な正孔注入輸送材または有機発光材料となる。これは、特定の高分子アミノ化合物が高い正孔輸送性を持ち、固体での蛍光の量子収率が高いためであると考えられる。

【0040】電界発光素子の陽極(1)として使用される導電性物質としては4eVよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、錫、金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの導電性金属化合物が用いられる。

【0041】陰極(4)を形成する金属としては4eVよりも小さい仕事関数を持つものがよく、マグネシウム

ム、カルシウム、チタニウム、イットリウムリチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガンおよびそれらの合金が用いられる。

【0042】電界発光素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極(1)あるいは陰極(4)は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。

【0043】透明電極を形成する場合、透明基板上に、上記したような導電性物質を用い、蒸着、スパッタリング等の手段やゾル・ゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保されるように形成すればよい。

【0044】透明基板としては、適度の強度を有し、電界発光素子作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしてはITO、NESA等の市販品が知られているがこれらを使用してもよい。

【0045】上記電極を用いて図2の構成の電界発光素子の作製を例示的に説明する。

【0046】まず、上記した陽極(1)上に正孔注入輸送層(2)を形成する。正孔注入輸送層(2)は、一般式(I)で表される高分子アミノ化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成することができる。その厚さは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度にすればよい。

【0047】形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪くなり、電界発光素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり電界発光素子の寿命が短くなる。

【0048】一般式(I)の高分子アミノ化合物は他の電荷輸送材料と併用してもよく、かかる電荷輸送材料としては、発光層または発光物質に対して優れたホール注入効果を有し、高移動度で、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。

【0049】具体的には、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラズロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリアリールアミン、ジアミン型トリアリールアミン等と、それ

らの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0050】後述するように、一般式(I)で表される高分子アミノ化合物を有機発光層(3)の発光材料として使用する場合、正孔注入輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、公知のもの、例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(2-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-テトラ(4-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-テトラ(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビス(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビス(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ビス(N-カルバゾリル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、4, 4', 4"-トリリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、N, N', N"-トリフェニル-N, N', N"-トリリス(3-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリ(4-アミノフェニル)ベンゼン、4, 4', 4"-トリリス[N, N', N"-トリフェニル-N, N', N"-トリリス(3-メチルフェニル)]トリフェニルアミン等を挙げることができる。これらのものは2種以上を混合して使用してもよい。

【0051】次に、正孔注入輸送層(2)の上に有機発光層(3)を形成する。有機発光層に用いられる有機発光体、発光補助材料としては、公知のものを使用可能で、例えばエピドリジン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-tert-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2, 2'-(1, 4-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール、2, 2'-(4, 4'-ビフェニレン)ビスベンゾチアゾール、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、1, 4-ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウムトリオキシシ、マグネシウムビスオキシシ、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサイド、インジウムトリオキシシ、アルミニウムトリオ(5-メチルオキシシ)、リチウムオキ

シン、ガリウムトリオキシシン、カルシウムビス(5-クロロオキシシン)、ポリ亜鉛-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノリル)メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシシン、1, 2-フタロペリノン、1, 2-ナフタロペリノンなどを挙げることができる。

【0052】また、一般的な蛍光染料、例えば蛍光クマリン染料、蛍光ペリレン染料、蛍光ピラン染料、蛍光チオピラン染料、蛍光ポリメチン染料、蛍光メシアニン染料、蛍光イミダゾール染料等も使用できる。このうち、特に、好ましいものとしては、キレート化オキシノイド

化合物が挙げられる。

【0053】有機発光層は上記した発光物質の単層構成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、2種以上の発光物質を混合したり発光層にドーピングしてもよい。

【0054】有機発光層(3)は、上記のような発光物質を蒸着して形成してもよいし、該発光物質を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。

【0055】有機発光層には、一般式(1)で表わされる高分子アミノ化合物を発光物質として用いることもできる。有機発光層は高分子アミノ化合物の単層構成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、2種以上の発光物質を混合したり発光層にドーピングしてもよい。

【0056】一般式(1)で表される高分子アミノ化合物を用いて発光層を形成する場合、高分子アミノ化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成することができる。その厚さは、通常、5~1000nm程度、好ましくは

10~500nm程度にすればよい。

【0057】形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機電界発光素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり発光素子の寿命が短くなる。

【0058】有機発光層(3)の上には電子注入輸送層(5)を形成する。電子注入輸送層に使用される電子注入輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、電子移動性が大きく正孔注入輸送材料から正孔の移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。

【0059】例えば、2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(1-ナフチル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス{2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]}ベンゼン、1, 3-ビス{2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]}ベンゼン、

4, 4'-ビス{2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]}ビフェニル、2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チオジアゾール、2-(1-ナフチル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チオジアゾール、1, 4-ビス{2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チオジアゾリル]}ベンゼン、1, 3-ビス{2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チオジアゾリル]}ベンゼン、4, 4'-ビス{2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-チオジアゾリル]}ビフェニル、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール、3-(1-ナフチル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール、1, 4-ビス{3-[4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾリル]}ベンゼン、1, 3-ビス{3-[4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]}ベンゼン、4, 4'-ビス{2-[4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]}ビフェニル、1, 3, 5-トリリス{2-[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル]}ベンゼンなどを挙げることができる。これらのものは、2種以上を混合して使用してもよい。次に、電子注入輸送層の上に、前記した陰極を形成する。

【0060】以上、陽極(1)上に正孔注入輸送層(2)、発光層(3)および電子注入輸送層(5)、陰極(4)を順次積層して電界発光素子を形成する場合について説明したが、陽極(1)上に発光層(3)、電子注入輸送層(5)および陰極を順次積層したり(図3)、陰極(4)上に、電子注入輸送層(5)、有機発光層(3)および、陽極(1)を順次積層したり、陽極(1)上に正孔注入輸送層(2)、発光層(3)および、陰極(4)を順次積層したり(図1)、陰極(4)上に電子注入輸送層(5)、発光層(3)および、正孔注入輸送層(2)、陽極(1)を順次積層したりしてももちろん構わない。

【0061】陰極と陽極の1組の透明電極は、各電極にニクロム線、金線、銅線、白金線等の適当なリード線(8)を接続し、電界発光素子は両電極に適当な電圧(Vs)を印加することにより発光する。

【0062】本発明の電界発光素子は、各種の表示装置、あるいはディスプレイ装置等に適用可能である。

【0063】以下に実施例を記載し本発明を説明する。なお、本発明の有機電界発光素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、電荷輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法に限定されるもの

ではない。

【0064】合成例1（化合物（1）の合成）

N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン 13.0 g (50 mmol) をジヘキシルエーテル 250 ml に溶解させ、その溶液に 100 mmol のブチルリチウムのヘキサン溶液をゆっくりと滴下した。その後、110℃で2時間撹拌させた後、16.5 g (50 mmol) の1, 4-ジヨードベンゼンと0.48 g (25 mmol) のヨウ化銅を加え、200℃で16時間反応させた。

【0065】冷却後、得られた反応液をろ過し、沸騰テトラヒドロフランで3回抽出した。テトラヒドロフラン溶液を濃縮し、メタノール溶液にパージさせて目的のポリマーを得た。この操作を3回繰り返した。

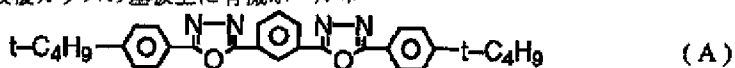
【0066】合成例2（化合物（8）の合成）

N, N'-ジフェニルベンジジン 16.8 g (50 mmol) をジヘキシルエーテル 250 ml に溶解させ、その溶液に 100 mmol のブチルリチウムのヘキサン溶液をゆっくりと滴下した。その後、110℃で2時間撹拌させた後、19.3 g (50 mmol) の4, 4'-ジヨードビフェニルと0.48 g (25 mmol) のヨウ化銅を加え、200℃で24時間反応させた。

【0067】冷却後、得られた反応液をろ過し、沸騰テトラヒドロフランで3回抽出した。ろ液とテトラヒドロフラン溶液を濃縮し、メタノール溶液にパージさせて目的のポリマーを得た。この操作を3回繰り返した。

【0068】実施例1

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機ホール\*



最後に、陰極としてマグネシウムを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機電界発光素子を作製した。

【0075】実施例6～8

実施例5において、高分子アミノ化合物（7）を使用する代わりに、高分子アミノ化合物（8）、（9）、（10）に代えること以外は実施例5と全く同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0076】実施例9

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に発光層として高分子アミノ化合物（11）のジクロロメタン溶液をスピコート法により厚さ50 nmの薄膜を形成した。次に、有機電子注入輸送層としてオキサジアゾール化合物（A）を蒸着により20 nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極として10 : 1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機電界発光素子を作製した。

【0077】実施例10

\* 注入輸送層として高分子アミノ化合物（1）のジクロロメタン溶液をスピコート法により厚さ50 nmの薄膜を形成した。

【0069】次に、有機発光層としてアルミニウムトリオキシンを真空蒸着により50 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0070】最後に、陰極としてマグネシウムを真空蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機電界発光素子装置を作製した。

【0071】実施例2～4

実施例1において、高分子アミノ化合物（1）を使用する代わりに、高分子アミノ化合物（2）、（3）、

（4）に代えること以外は実施例1と全く同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0072】実施例5

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注入輸送層として高分子アミノ化合物（7）のジクロロメタン溶液をスピコート法により厚さ70 nmの薄膜を形成した。

【0073】次に、有機発光層としてアルミニウムトリオキシンを蒸着により100 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0074】さらに有機電子注入輸送層として下記のオキサジアゾール化合物（A）を蒸着により50 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【化18】

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に有機正孔注入輸送層として高分子アミノ化合物（13）のジクロロメタン溶液をスピコート法により厚さ20 nmの薄膜を形成した。さらに、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚40 nmの正孔輸送層を得た。次に、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体を蒸着により50 nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に、陰極として10 : 1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機電界発光素子を作製した。

【0078】実施例11

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に高分子アミノ化合物（14）をジクロロメタンに溶解させ、スピコーティングにより膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次に、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体を蒸着により20 nmの厚さになるように発光層を形成した。さらに真空蒸着法によりオキサジアゾール化

合物(A)の膜厚20nmの電子注入層を得た。最後に、陰極として10:1の原子比のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機電界発光素子を作製した。

#### 【0079】実施例12~14

実施例11において、高分子アミノ化合物(14)を使用する代わりに、高分子アミノ化合物(18)、(19)、(21)に代えること以外は実施例12と全く同様にして有機電界発光素子を作製した。

#### 【0080】実施例15

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に高分子アミノ化合物(24)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を3:2の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。次に、陰極として10:1の原子比\*

\*のMgおよびAgを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機電界発光素子を作製した。

#### 【0081】実施例16~18

実施例15において、高分子アミノ化合物(24)を使用する代わりに、高分子アミノ化合物(29)、(31)、(36)に代えること以外は実施例15と全く同様にして有機電界発光素子を作製した。

#### 【0082】評価

- 10 実施例1~18で得られた電界発光素子を、そのガラス電極を陽極として、直流電圧を除々に電圧を印加した時に発光を開始する電圧および、最高発光輝度とその時の電圧を測定した。結果を表1にまとめて示す。

#### 【0083】

【表1】

	発光開始電圧 (V)	最高発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最高発光輝度の電圧(V)
実施例1	4.5	8600	17.0
実施例2	5.0	8310	18.5
実施例3	4.0	9415	17.0
実施例4	4.5	7324	17.5
実施例5	5.0	9521	20.0
実施例6	4.5	8345	17.0
実施例7	4.0	10876	19.0
実施例8	4.5	9480	19.0
実施例9	4.5	8350	18.0
実施例10	3.5	7285	17.0
実施例11	4.5	9410	19.0
実施例12	4.0	8532	18.5
実施例13	4.0	6876	17.0
実施例14	4.5	8480	18.0
実施例15	4.5	7350	17.5
実施例16	3.5	8285	18.0
実施例17	4.5	9410	19.0
実施例18	4.0	8532	18.5

【0084】表1からわかるように、本実施例の有機電界発光素子は低電位で発光を開始し、良好な発光輝度を示した。また、実施例1で得られた素子を、窒素ガス不活性雰囲気下で初期6Vで連続発光させて、その発光輝度の半減期(輝度が半分になるまでの時間)を測定したところ200時間であった。

【0085】本実施例の有機電界発光素子は出力低下が少なく、寿命の長い安定な発光を観測することができた。

#### 【0086】

【発明の効果】本発明により、有機発光層に上記一般式(I)で表わされる高分子アミノ化合物を含有することにより、光強度が大きく発光開始電圧が低い耐久性に優れた電界発光素子を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 電界発光素子の一構成例の概略構成図。

【図2】 電界発光素子の一構成例の概略構成図。

【図3】 電界発光素子の一構成例の概略構成図。

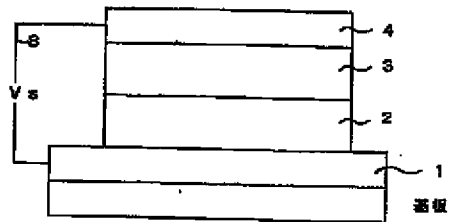
【図4】 電界発光素子の一構成例の概略構成図。

#### 【符号の説明】

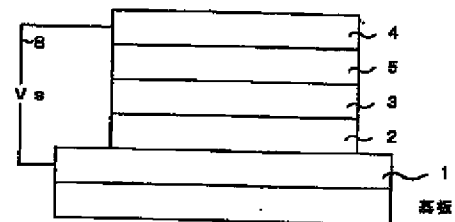
- 1 : 陽極  
2 : 正孔注入輸送層  
3 : 有機発光層  
4 : 陰極

- \* 5 : 電子注入輸送層  
6 : 有機発光材料  
7 : 電荷輸送材料  
\* 8 : リード線

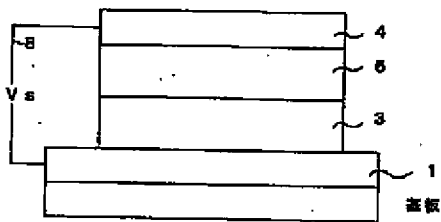
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

